

**NOVEL PRODUCTION OF ION EXCHANGE MEMBRANE****Publication number:** JP61181839 (A)**Publication date:** 1986-08-14**Inventor(s):** MORIMOTO TAKESHI; MATSUBARA TOSHIYA**Applicant(s):** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:****- international:** B01J47/12; B01J47/00; C08J5/22; B01J47/00; C08J5/20; (IPC1-7): B01J47/00; C08J5/22**- European:****Application number:** JP19850021808 19850208**Priority number(s):** JP19850021808 19850208**Abstract of JP 61181839 (A)**

**PURPOSE:** To obtain an ion exchange membrane having a high current efficiency, a low electric resistance and excellent mechanical strength, by treating a laminate of a porous layer having a coating of an inorganic (hydr)oxide on its surface or in its inside with a specified ion exchange layer with an aqueous alkali solution.

**CONSTITUTION:** A porous body of a pore diameter of 0.05-10μm, a porosity of 30-95% and a thickness of 60-300μm, obtained by molding a fluorine-containing polymer containing a liquid lubricant into a film and stretching this film uniaxially or multiaxially at a stretch ratio of 1.1-10 is impregnated with a water/alcohol mixed solution containing 1-50wt% inorganic (hydr)oxide or its precursor to obtain a porous body having a coating of the inorganic (hydr)oxide or its precursor on its surface or inside.; This porous body layer is laminated with an ion exchanger having functional groups of formulas I and/or III (wherein R is H, a 1-10C alkyl and R' is -F or -OH), and the obtained laminate is treated with an aqueous alkali solution containing the same cations as those of said (hydr)oxide to convert the functional groups into -COOM or -SO<sub>3</sub>M groups (wherein M is an alkali metal).

- 0008

- 0009

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(The Partial English translation of Japanese Laid-open Patent Publication No. 61-181839)

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Laid-open patent publication No. 61-181839

(43) Laid-open publication date: August 14, 1986

(54) Title of the Invention: Novel Production of Ion Exchange Membrane

(21) Japanese Patent Application No. 61-181839

(22) Filing date: February 8, 1985

(72) Inventors: Takeshi MORIMOTO, et al

(71) Applicant: Asahi Glass Co., Ltd.

#### Claims

1) A process of manufacturing an ion exchange membrane having a laminate structure consisting of a porous layer of a fluorine-containing polymer and an ion exchange layer, comprising the steps of:

treating a laminate consisting of a porous layer whose surface and inside are covered with an inorganic oxide or hydroxide or a precursor thereof and an ion exchange layer having a functional group -COOR (R is a hydrogen or alkyl group having 1 to 10 carbon atoms) and/or -SO<sub>2</sub>R' (R' is -F or -OH) with an alkaline aqueous solution containing the same cation as the above inorganic oxide or hydroxide or precursor thereof to convert the functional group into -COOM or -SO<sub>3</sub>M (M is an alkali metal); and

converting the above precursor into an inorganic oxide or hydroxide as required.

2) The manufacturing process according to claim 1, wherein the precursor of the inorganic oxide or hydroxide is an inorganic salt or alkoxide containing the cation of the group III-A, III-B, IV-A, IV-B, V-A, V-B, VII-B or VIII of the periodic table.

3) The manufacturing process according to claim 1 or 2, wherein a solution of the inorganic salt which is the precursor dissolved in a mixed medium of water and an alcohol is impregnated into or applied to the porous layer to cover the porous layer.

4) The manufacturing process according to claim 3, wherein the ratio of water to the alcohol in the mixed medium of water and the alcohol is 1:1 to 1:100 (weight ratio).

5) The manufacturing process according to claim 3 or 4, wherein

the content of the inorganic salt precursor in the solution of the water-alcohol mixed medium is 1 to 50 wt%.

(6) The manufacturing process according to claims 3 to 5, wherein the solution of the water-alcohol mixed medium contains 0.01 to 10 wt% of a fluorine-containing polymer having a hydrophilic group.

(7) The manufacturing process according to claim 6, wherein the hydrophilic group of the fluorine-containing polymer is a sulfonic acid group, carboxylic acid group, phosphoric acid group or hydroxyl group.

(8) The manufacturing process according to claims 1 to 7, wherein the concentration of the same cation as the inorganic oxide or hydroxide or precursor in the alkali aqueous solution is a saturated concentration.

(page 3, right upper column, lines 5 to 11)

The porous layer of a fluorine-containing polymer is made hydrophilic by covering the inside and surface of the porous layer with an inorganic oxide or hydroxide in the present invention. In the present invention, the porous layer may be directly covered with the inorganic oxide or hydroxide by using a dispersion or solution thereof. However, a precursor thereof is preferably used.

(page 6, right upper column, line 4 to right lower column, line 7)

[Example 1]

A liquid lubricant (solvent naphtha) was mixed with a polytetrafluoroethylene (PTFE) powder to prepare a paste-like intimate mixture which was then compressed and ram extruded from a fish-tail to form a molded sheet having a thickness of 1.2 mm. Then, this molded sheet was further rolled in a direction orthogonal to the extrusion direction to obtain a thin sheet having a thickness of 0.21 mm. This sheet was stretched to 3.0 times in a monoaxial direction while it was preheated at 310°C and then heated at 360°C while the length of the stretched sheet in the stretching direction was fixed to be completely baked, thereby obtaining a PTFE porous material. The physical values of the material are shown below.

Thickness: 100  $\mu$

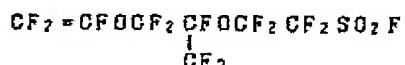
Porosity: 80 %

Maximum pore diameter: 0.80  $\mu$

Meanwhile, 6 parts of silicon carbide powders (average particle diameter of 0.3  $\mu$ ), 25 parts of an aqueous solution containing 2 wt% of methyl cellulose and 4 parts of cyclohexanol were mixed together to obtain paste which was then screen printed on a polyester film by using a Teflon mesh (100 mesh) and a urethane squeegee and dried with air to obtain a porous thin layer containing silicon carbide. This thin layer contained 8 g/m<sup>2</sup> of silicon carbide powders.

Two different ion exchange films (dry resin having an ion exchange capacity of 1.44 meq/g and a thickness of 20  $\mu$  and dry resin having an ion exchange capacity of 1.25 meq/g and a thickness of 40  $\mu$ ) made of a copolymer of CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub> and CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub> were heated and pressure bonded together to obtain a film, the above PTFE porous layer was placed on the resin layer having a larger ion exchange capacity, the above silicon carbide powder layer was brought into contact with one side of the film, and the whole laminate was heated and pressure bonded at 170°C and 7.5 kg/cm<sup>2</sup>. (laminated film A)

A polymer having an ion exchange capacity of 1.1 meq/g obtained by copolymerizing CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub> and



was treated with a 12 % caustic soda aqueous solution at 90°C for 16 hours and then with a 12 % hydrochloric acid aqueous solution at 50°C for 3 hours, completely rinsed and dried to obtain a polymer having a sulfonic acid functional group. Thereafter, 5.9 g of the polymer was collected, and 200 ml of ethanol was added to dissolve the polymer by stirring at 60°C for 6 hours. Further, ethanol was added to obtain 300 ml of a polymer solution.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-181839

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 J 5/22  
B 01 J 47/00

識別記号

103

府内整理番号

8115-4F

D-8017-4G

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月14日

審査請求 未請求 発明の数 I (全7頁)

⑭ 発明の名称 イオン交換膜の新規な製造法

⑮ 特願 昭60-21808

⑯ 出願 昭60(1985)2月8日

⑰ 発明者 森本 剛 横浜市港南区日限山3-20-25

⑱ 発明者 松原 俊哉 横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1

⑲ 出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑳ 代理人 弁理士 内田 明 外1名

明細書

1. 発明の名称

イオン交換膜の新規な製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 合成高分子の多孔性層とイオン交換体層との積層構造をもつイオン交換膜の製造法において、表面及び内部に無機酸化物乃至水酸化物又はその前駆体を被覆せしめた多孔性層と、官能基-COO(R(Rは水素又は炭素数1~10のアルキル基)及び/又は、-SO<sub>2</sub>R'(R'は-F又は-OH)を有するイオン交換体層との積層物を、上記で使用した無機酸化物乃至水酸化物又は前駆体と同じ陽イオンを含むアルカリ水溶液にて処理し、上記官能基を-COOH又は-SO<sub>2</sub>H(Rはアルカリ金属)に転化し、必要に応じて、上記前駆体を無機酸化物又は水酸化物に転化することを特徴とするイオン交換膜の製造法。

(2) 無機酸化物乃至水酸化物の前駆体が、

周期律表III-A, III-B, IV-A, IV-B, V-A, V-B, VI-B及びVII族の陽イオンを含む無機塩又はアルコキシドである特許請求の範囲(1)の製造法。

(3) 前駆体である無機塩の水-アルコール混合媒体の溶液を多孔性層に含浸又は塗布して多孔性層を被覆する特許請求の範囲(1)又は(2)の製造法。

(4) 水-アルコール混合媒体中の水とアルコールの組成比が、1:1~1:100(重量比)である特許請求の範囲(3)の製造法。

(5) 水-アルコール混合媒体の溶液中の無機塩の前駆体の含有量が、1~50重量%である特許請求の範囲(3)又は(4)の製造法。

(6) 水-アルコール混合媒体の溶液が、親水基をもつ合成高分子を0.01~10重量%含む特許請求の範囲(3)~(5)の製造法。

(7) 合成高分子の親水基が、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基又は水酸基である特許請求の範囲(8)の製造法。

特開昭61-181839(2)

(8) アルカリ水溶液中の無機酸化物乃至水酸化物又は前駆体と同じ陽イオンの濃度が飽和濃度である特許請求の範囲(1)～(7)の製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、新規なイオン交換膜の製造法、更に詳しくは、塩化アルカリ水溶液等の電解に使用され、高電流効率及び低電気抵抗を有し、且つ機械的強度が格段に大きい新規なイオン交換膜の製造法に関するもの。

[従来の技術]

塩化アルカリ水溶液の電解による水酸化アルカリと塩素との製造は、近年イオン交換膜法が主流になっているが、これらで使用されるイオン交換膜としては、高い電流効率と低い膜抵抗を有しながら、且つ取扱い上大きな機械的強度が必要とされる。

この目的のために高電流効率を示すが、電気抵抗の大きい含水率の小さいイオン交換膜フィ

ルムと、電気抵抗の小さい含水率の大きいイオン交換膜とを加熱圧着して一体的に積層せしめた積層型イオン交換膜が提案されており（特開昭52-36588号公報、特開昭53-132088号公報など）、かなりの高性能が達成されている。

[発明の解決しようとする問題点]

本発明は、高い電流効率が示現できるとともに、従来膜に比べて電気抵抗が小さく、更に機械的強度が格段に大きい新規なイオン交換膜の製造法を提供することを目的とする。

本発明は、種々の水性浴液の電解に使用できるが、ながらでも塩化アルカリ水溶液を電解して水酸化アルカリと塩素とを製造するのに使用される新規なイオン交換膜の製造法を提供することを目的とする。

[問題点を解決するための手段]

本発明の上記目的は、含フッ素重合体の多孔体層とイオン交換体層との積層構造をもつイオン交換膜の製造方法において、表面及び内部に無機酸化物乃至水酸化物又はその前駆体を被覆せしめた多孔体層と官能基-COOR(Rは、水素又は炭素数1～10のアルキル基)及び/又は

ルムと、電気抵抗の小さい含水率の大きいイオン交換膜とを加熱圧着して一体的に積層せしめた積層型イオン交換膜が提案されており（特開昭52-36588号公報、特開昭53-132088号公報など）、かなりの高性能が達成されている。

しかしながら、このような積層型イオン交換膜では、膜抵抗を下げ、更に省エネルギー化を図ろうとした場合には、膜の含水率を大きくせざるを得ないが、これは膜強度の急激な低下を招き限界がある。

一方、目的は異なるが、多孔体である厚い層と実質的に水不透過程の陽イオン交換体である薄層とを一体化した隔膜が特開昭52-82681号、特開昭53-11189号公報などにより知られている。これらの隔膜は、高濃度の水酸化アルカリの製造における電流効率の改善に主眼があり、隔膜の全厚も好ましくは、0.8～2mm程度と大きく、また孔径も約0.1mm(100μ)程度であり、更にイオン交換体層の厚みも相当に大

-SO<sub>2</sub>R'(R'は、-F又は-OH)を有するイオン交換体層との積層物を、上記で使用した無機酸化物乃至水酸化物又は前駆体と同じ陽イオンを含むアルカリ水溶液にて処理し、上記官能基を-COOE又-SO<sub>2</sub>E(Eはアルカリ金属)に転化し、必要に応じて、上記前駆体を無機酸化物乃至水酸化物に転化することによって達成せしめられる。

本発明において、含フッ素重合体の多孔体層は、含フッ素重合体からなり、所定の孔径、気孔率及び厚みをもつことが必要であり、好ましくは延伸された多孔体層が使用される。

多孔体層を形成する含フッ素重合体は、好ましくはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとCF<sub>2</sub>-CFC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>(n=1～5)若しくはCF<sub>2</sub>-CFO-(CF<sub>2</sub>-CFO)<sub>x</sub>C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>(x=0～15, n=1～15)との共重合体が例示される。

これらの多孔体は、孔径として0.05～10μ、気孔率が30～85%をもつことが好ましくは、主

た厚みは30~450  $\mu$  であることが、低膜抵抗及び機械的強度を得る上で好ましい。なかでも孔径は0.1~8  $\mu$ 、気孔率は50~90%、厚みは60~300  $\mu$  であることが好適である。ここで気孔率とは、多孔体全体積に対して、孔の占有する体積の比率を示し、通常、これは密度法で測定される。

上記の含フッ素重合体の多孔体は、種々の方法、例えば含フッ素重合体と造孔剤を混合し、膜状に成形した後、造孔剤を抽出除去して多孔体とするなどの方法が採用できる。しかし、本発明で最も好適な多孔体は、含フッ素重合体、好ましくは未焼成のポリテトラフルオロエチレンに、白灯油、ケロシン、フッ素油などの液状潤滑剤を含ませた混和物を押出し又は圧延などの方法にて膜状に成形後、一軸又は多軸方向に好ましくは1.1~10倍延伸処理して多孔膜化したものである。かかる多孔体は、必要に応じて熱収縮しないように押えた状態で、ポリテトラフルオロエチレンの融点以下又は融点以上で燒

では、好ましくは硝酸塩、オキシ硝酸塩、オキシ塩化物又は塩化物が使用され、またアルコキシドとしては、プロボキシド、ブドキシドなどの好ましくは炭素数10以下、特には6以下のものが使用される。その好ましい具体例としては、オキシ硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニル、ジルコニアプロボキシド、ジルコニアブトキシドなどが使用される。

上記無機塩の前駆体を使用して多孔体層の表面及び内部を被覆する場合、これらは好ましくは水ーアルコールの混合媒体の分散、好ましくは溶涙を用い、これを多孔体層に含浸又は塗布することにより行なわれる。アルコールとしては、好ましくは沸点が200°C以下、特には150°C以下のものが使用され、特に炭素数2~6の低級アルコールが使用される。好ましい具体例としては、エタノール、1-ブロバノール、2-ブロバノール、1-ブタノール、2-ブタノール等が挙げられる。

水ーアルコールの混合媒体の組成比として

結処理したものが使用できる。このような含フッ素重合体の延伸多孔体は、既知であり、例えば特公昭54-19809号公報などによって示される。

含フッ素重合体の多孔体層は、本発明においては、その内部及び表面に無機酸化物乃至水酸化物を被覆せしめることによって親水化される。本発明では、その分散又は溶液を用いて、無機酸化物乃至水酸化物を直接多孔体層に被覆することもできるが、好ましくは、その前駆体が使用される。

上記前駆体としては、好ましくは周期律表のIII-A族(好ましくは、Al, In)、III-B族(好ましくは、Tl, Ga)、IV-A族(好ましくは、Si, Ge, Sn, Pb)、IV-B族(好ましくは、Ti, Zr, Hf)、V-A族(好ましくは、Nb, Bi)、V-B族(好ましくは、V, Nb, Ta)、VI-B族(好ましくはMo)又は画族(好ましくは、Fe, Co, Ni)の陽イオンを含む無機塩又はアルコキシドが使用される。無機塩とし

ては、重量比で、好ましくは1:1~1:100、特には1:3~1:10が使用され、またこの混合媒体中の上記無機塩の含有量は、好ましくは1~50重量%、特には5~30重量%が使用される。

上記無機塩の前駆体の水ーアルコール溶液にて多孔体層を親水化する場合、本発明者の研究によると、上記混合媒体中に親水性を有する含フッ素重合体を好ましくは、0.01~10重量%、特には0.1~1重量%添加したときには、多孔体の有する親水性が増加し、更に親水性の寿命が増大するので、好ましいことが判明した。これは詳細な理由は不明だが、該フッ素重合体が一種のペインダーの役割をはたすためと思われる。この場合の親水性を有する含フッ素重合体としては、後記する本発明で使用するイオン交換体層を構成する含フッ素重合体が良好に使用される。

含フッ素重合体の多孔体層を上記の水ーアルコール溶液にて親水化せしめる場合、多孔体層

を水-アルコール溶液中に沈殿するか、又はこれららの溶液を多孔体層に散布して行なわれる。

また、上記前報体として、アルコキシドを用いるときは液体状のアルコキシドをそのまま用いるか、又は、炭素数2~6の低級アルコールで希釈して、あるいは固体のアルコキシドを低級アルコールに溶解して用いて、含フッ素重合体の多孔体層に含浸又は塗布せしめる。その後、好ましくは、多量の水蒸気を含む80~150°Cの気体と接触させてアルコキシドを酸化物乃至水酸化物に転化することができる。

多孔体層には、無機酸化物乃至水酸化物が前者に対し、好ましくは1~300重量%、特に10~100重量%付着するようにせしめられる。かかる親水化は、後記するように上記多孔体層とイオン交換体層との積層後に実施してもよい。

本発明の複層膜を構成する陰極側のイオン交換体層は、交換容量が好ましくは0.5~2.0 meq/g乾燥樹脂、特に0.8~1.8 meq/g乾燥樹

なお、上記重合体を形成する(イ)・(ロ)の組成比(モル比)は、含フッ素重合体が上記イオン交換容量を形成するように選ばれる。

上記含フッ素重合体は、好ましくはバーフルオロ重合体が適切であり、その好ましい例は、 $\text{CF}_2-\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2-\text{CFOCF}_2-\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{O}\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ との共重合体、 $\text{CF}_2-\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2-\text{CFO}(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ との共重合体、 $\text{CF}_2-\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2-\text{CFO}(\text{CF}_2)_2-\text{SCOOCH}_3$ との共重合体、更には $\text{CF}_2-\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2-\text{CF}-\text{OCF}_2-\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{O}\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SCOOCH}_3$ との共重合体が例示される。

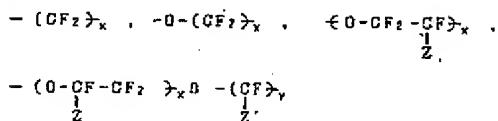
イオン交換体層は、イオン交換基の種類及び/又は交換容量の大きさを変えた二種以上の含フッ素重合体の積層又はブレンド層から形成してもよい。即ち、-COORをもつ含フッ素重合体と-SO<sub>2</sub>R'をもつ含フッ素重合体との二種以上の組合せ、同じ種類のイオン交換基で容量を変えた二種類以上の含フッ素重合体との組み合せを使用し、それぞれの含フッ素重合体をプレンドしてイオン交換体層を形成してもよいし、或

脂をもち、-COOR(Rは水素又は炭素数1~10のアルキル基)及び/又は-SO<sub>2</sub>R'(R'は-F又は-OH)を有する含フッ素重合体から形成される。

かかる含フッ素重合体は、少なくとも二種の単量体の共重合体からなり、好ましくは、次の(イ)及び(ロ)の重合単位をもつ共重合体からなる。



ここで、X, X'は、-F、-Cl、-Br又は-CF<sub>3</sub>であり、Aは-COOR及び/又は-SO<sub>2</sub>R'(R,R'は前記と同じ)、Yは、次のものから選ばれるが、そこで、Z,Z'は-F又は炭素数1~10のバーフルオロアルキル基であり、x,y,zは1~10の整数を表す。



はそれぞれの含フッ素重合体を予めフィルムにし、両フィルムを好ましくは加熱、圧着して積層してイオン交換体層を形成できる。

二種以上の含フッ素重合体からイオン交換体層を形成する場合、本発明では陰極側に面する含フッ素重合体層は、高濃度の水酸化アルカリを高電流効率で製造するために、電解槽下において小さい含水率を与える、イオン交換基を有する含フッ素重合体から形成するのが好ましい。

イオン交換体層は、本発明において、その厚みは重要である。即ち、イオン交換膜は密隔膜のため、元来多孔体層に比較して抵抗が高いうえに、特に本発明の陰極側のイオン交換体層は、含水率を小さくせしめる為、一般に抵抗が高くなり易い。かくして、イオン交換体層の厚みは、好ましくは可及的に小さくせしめられ、通常陽極側の多孔体層よりも小さくせしめられる。しかしありに小さいとイオン交換体層を通じた濃度拡散により、両極液が混和してしまうので、イオン交換体層の厚みは、好ましくは

5 ル以上、特には 10 ル以上あるのが適切である。抵抗を小さくせしめるため上記のように小さい膜厚が選ばれ、通常 100 ル以下、特には 80 ル以下とされる。

上記のイオン交換体層は、多孔体層の陰極側に好ましくは一体的に複層支持せしめられる。かかる複層、支持せしめる方法について、特に制限はないが、好ましくは多孔体層の陰極側の面に、イオン交換体の膜状物を重ね合せ、これをイオン交換体の転化温度以上、好ましくは溶融温度以上の 100~250°C にて加熱、融合せしめる方法が使用される。

かかる方法に加えて、本発明では、イオン交換体層を形成する重合体を、必要に応じて他の樹脂又は可塑剤を加えた溶液、懸濁物又はペースト状物を多孔体層の陰極側面に塗布し、溶液を蒸発せしめるか又は、重合体の転化温度以上に加熱して皮膜化する方法などが使用できる。いずれにせよ、本発明では、結果的に多孔体層の陰極側にイオン交換体層が一体的に複層、支

多孔体層の親水化に使用した酸化物乃至水酸化物又はその前駆体と同じ陽イオンを含むアルカリ水溶液にて加水分解して、イオン交換体層の有する  $-COOR$  及び / 又は  $-SO_2R'$  を、それぞれ  $-COONa$  又は  $-SO_3Na$  (N は、アルカリ金属) に転化される。

ここで、アルカリ水溶液中に、上記陽イオンを含むことは重要であり、そうでない場合には、製造される陽イオン交換膜の抵抗が増大してしまうことが見い出された。アルカリ水溶液中における陽イオンの濃度としては好ましくは、塩和溶解量に相当する濃度であることが適切である。

上記加水分解に使用されるアルカリ水溶液としては、好ましくはナトリウム又はカリウムの水酸化物等のアルカリ土類金属水酸化物の 5~40 重量 %、好ましくは 15~30 重量 % の水溶液が適切である。そして、上記複層体を、好ましくは、上記アルカリ水溶液中に好ましくは 30~110 °C、特には 50~100 °C にて、1~48 時間、

持された構造を有し、全体の厚みが、好ましくは 35~500 ル、特には 70~350 ルを有する複層膜を与える全ての方法が採用できる。

かくして得られる多孔体層とイオン交換体層との複層隔膜は、上記したように、多孔体層の表面及び内部が未だ親水化せしめてない場合には、この段階にて、無機酸化物乃至水酸化物又は前駆体の水-アルコールの溶液を使用して上記した親水化処理がせしめられる。多孔体層の親水化の後、複層隔膜はそのままでも使用できるが、本発明の場合イオン交換体層の陰極側表面に、必要に応じてガス及び液透過程性の電極活性を有しない粒子を含む多孔質層（特開昭 56-75583 号及び特開昭 57-39185 号公報）或はガス及び液透過程性の電極活性を有する粒子を含む多孔質層（特開昭 54-112388 号公報）を設けて、電解下における膜抵抗を更に改良することができる。

かくして得られる含フッ素重合体の多孔体層とイオン交換体層との複層体は、続いて、上記

特には 5~24 時間浸漬することにより、イオン交換体層の上記官能基は、良好な電気化学的性能及び機械的性能を保持しつつ、イオン交換基に転化される。なお、かかるアルカリ処理により、上記無機酸化物乃至水酸化物の前駆体を使用し、未だその酸化物乃至水酸化物に転化していない場合には、その転化が同時にに行なわれる。

本発明のイオン交換膜を使用して塩化アルカリ水溶液の電解を行なうプロセス条件としては、上記した特開昭 54-112388 号公報におけるような既知の条件が採用できる。例えば、陽極室には好ましくは 2.5~5.0 規定 (N) の塩化アルカリ水溶液を供給し、陰極室には水又は種々な水酸化アルカリを供給し、好ましくは 50°C~120°C、電流密度 10~100 A/dm<sup>2</sup> で電解される。かかる場合、塩化アルカリ水溶液中のカルシウム及びマグネシウムなどの重金属イオンは、イオン交換膜の劣化を招くので、可及的に小さくせしめるのが好ましい。また、陽極における酸素の発生を極力防止するために塩酸など

の酸を塩化アルカリ水溶液に転化することができる。

本発明において電解槽は、上記構成を有する限りにおいて単極型でも複極型でもよい。また電解槽を構成する材料は、例えば、塩化アルカリ水溶液の電解の場合には陽極室の場合には、塩化アルカリ水溶液及び塩素に耐性があるもの、例えば鉄金属、チタンが使用され、陰極室の場合には水酸化アルカリ及び水素に耐性がある鉄、ステンレス又はニッケルなど使用される。

本発明において電板を配置する場合、電板は複層膜に接触して配置しても、また適宜の間隔において配置してもよいが、特に本発明の場合、隔膜に電板を接触して配置した場合、支障を伴なうことなく低い膜抵抗に伴なう、有利な電圧が達成できる。

以上は、主に塩化アルカリ水溶液の電解を例について本発明のイオン交換膜を使用したが、水、ハロゲン酸（塩酸、臭化水素酸）、炭酸ア

ルと2重量%のメチルセルロース水溶液25部、シクロヘキサノール4部を混合してペーストを得、ポリエスチルフィルムにテトロン型メッシュ（100メッシュ）とウレタン型のスキージを用いて、該ペーストをスクリーン印刷し、その後風乾して炭化ケイ素を含む多孔質薄層を得た。この薄層は8g/m<sup>2</sup>の炭化ケイ素粉末が含まれていた。

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$  と  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{COOCH}_3$  の共重合体から成る2種類のイオン交換体フィルム（イオン交換容量1.14meq/g-乾燥樹脂、厚さ20μとイオン交換基容量1.25meq/g-乾燥樹脂、厚さ40μ）を加熱圧着して得た膜のイオン交換基容量の大きい樹脂面に前記多孔質PTFE多孔体層を重ね、片面に前記炭化ケイ素粉末薄層を接触させ、全体を170°C、7.5kg/cm<sup>2</sup>の条件で加熱圧着した。（後層膜A）。

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$  と  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  を共重合

して得たイオン交換容量1.1meq/gのポリマー

ルカリの電解に対しても同様に適用できることはもちろんである。

次に本発明を実施例により説明する。

#### [実施例1]

ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粉末に液状潤滑剤（ソルベントナフサ）を配合してペースト状潤滑物を調整し、その潤滑物を圧縮してフィッシュティルからラム押出しして1.2mm厚のシート状成形物を作った。次にシート状成形物をさらに押し出し方向と直角方向にロール圧延し、厚さ0.21mmの極肉シートとした。このシートを310°Cに予熱した状態で一軸方向に3.0倍延伸処理した後、延伸シートの延伸方向の長さを固定した状態で380°Cに加熱して完全延伸処理することにより、PTFE多孔体を得た。その物性値は以下の如くであった。

厚さ 100 μ

空孔率 80 %

最大孔径 0.80 μ

一方、炭化ケイ素粉末（平均粒径0.3μ）6

を12%苛性ソーダ水溶液で90°C、16時間処理し、次いで12%塩酸水溶液で50°C、3時間処理し、充分水洗した後乾燥させ、官能基がスルホン酸タイプのポリマーを得た。次いで疎ボリマーの5.8gをとり200mlのエタノールを加え、60°C 8時間攪拌しながら溶解させた。更にエタノールを加え300mlのポリマー溶液を得た。

オキシ塩化ジルコニルの8水塩 $(\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ 1部を水1部に溶解させ、前記ポリマー溶液1部、2-ブロバノールを3部加えた溶液を、前記横層膜の多孔質PTFE層に塗布含浸させた。膜全体が半透明になるまで充分含浸させた後90°Cで乾燥した。この操作により25g/m<sup>2</sup>のオキシ塩化ジルコニルポリマー混合物が含浸できた（横層膜B）。

一方、前記ポリマー溶液1部と2-ブロバノール3部の混合溶液に平均粒径1μの歯化ジルコニウム粉末1部を加え、超音波で分散させて分散液を調製した。この分散液を横層膜Bの多孔質PTFE側に塗布したのち、90°Cで乾燥し

特開昭61-181839(7)

て、積層膜上に酸化ジルコニア粉末層を設けた。この層には、 $12\text{g}/\text{dm}^2$ の酸化ジルコニアが含まれていた。この後、オキシ塩化ジルコニウムを飽和溶解させた70°C、25wt%苛性ソーダ溶液に16時間浸漬して加水分解し、脱水化処理した多孔質PTFE-陽イオン交換樹脂の積層膜を得た。

この積層膜を隔壁として用い、膜の多孔質PTFE側に陽極を、樹脂側に陰極を接触させて電解槽を組み立てた。

陽極としては、チタンのエクスパンデッドメタル表面にルテニウムとイリジウムとチタンの混合酸化物を被覆した電極を用い、陰極としてはニッケルのエクスパンデッドメタル表面にチタニアニッケル粉末を電着した電極を用いた。陽極室の食塩水濃度が3.5規定に、陰極室の苛性ソーダ濃度が35重量%に保たれるように、陽極室内に供給する食塩水と、陰極室内に供給する水の供給速度を調節しつつ、80°C 30A/dm<sup>2</sup>の条件で電解を実施した結果、初期の積電圧は2.82V、

1m当たり38g増加していた。

このオキシ塩化ジルコニルを含浸させた多孔質PTFE膜を用い、実施例1と同様にして、多孔質PTFE膜-バーフロロ樹脂膜-炭化ケ素粉末薄層を加熱圧着した。さらに、実施例1と同様にして多孔質PTFE側表面に酸化ジルコニア粉末層を設けた後、実施例1と同じ条件で加水分解し、同じ方法、条件で電解を行なった結果、積電圧は2.82V、電流効率は95.5%であった。

【実施例5】

実施例3において、多孔質PTFE膜として、住友電工社製フロロボア(FP 500)を用いた他、全く同様にして積層膜を作製し、同様にして電解を行った結果、積電圧2.83V、電流効率95.4%であった。

【実施例6】

多孔質PTFE膜として、住友電工社製フロロボア(FP 500)を用い、実施例1と同様にして、多孔質PTFE膜-バーフロロ樹脂膜-炭化ケイ素粉末薄層を加熱して圧着した。この膜の

電流効率は95.5%であった。

【実施例2】

実施例1において積層膜Bに酸化ジルコニア粉末層を設けずに同様の条件で加水分解し、実施例1と同様の方法で電解を行なった結果、積電圧は2.84Vで電流効率は95.6%であった。

【比較例】

実施例1において、積層膜Aを、そのまま実施例1と同様の条件で加水分解し、同様の方法、条件で電解を行なおうとしたところ、ほとんど電流を流すことができなかった。これは多孔質PTFEに脱水化処理をしていないため、塩水が、多孔質PTFEに浸透することができなかつたためである。

【実施例3】

実施例1と同様にして得た多孔質PTFE膜に、オキシ塩化ジルコニウムの8水塩1部、水1部、2-ブロバノール3部の混合溶液を含浸させた。膜全体が半透明になり、十分含浸したのち130°Cで乾燥した。乾燥後PTFE膜の重量は

多孔質PTFE側に、テトラブトキジルコネート( $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )1部と、実施例1で得たポリマー溶液1部の混合溶液を塗布、含浸させた。この後、80°Cの水蒸気を飽和させた空気で処理して溶媒をとばすと共にジルコネートを加水分解した。そしてさらに80°Cの乾燥空気中で乾燥した。この操作により積層膜は1m当たり、50g重量が増加した。

さらに、実施例1と同様にして、多孔質PTFE側表面に酸化ジルコニア粉末層を設けた後、同様の条件で加水分解し、同様の方法、条件で電解を行なった結果、積電圧2.82V、電流効率95.5%であった。

代理人 内田 明  
代理人 萩原亮一